

سنتز و مشخصه‌یابی نانوهیبریدهای نانولوله کربنی - نانوذره‌های فلزی (مس و منگنز) و کاربرد آن‌ها در ساخت الکتروود اصلاح شده با مایع یونی برای الکتروکاتالیز اکسایش استامینوفن

فاطمه جویری، سید رضا حسینی زوار محله^{*,†}، شهرام قاسمی میر

گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

چکیده: در کار پژوهشی حاضر، نانوهیبریدهای نانولوله‌های کربنی چند دیواره-نانوذره‌های فلزی (M-MWCNT; M = Cu, Mn) به روش کاهش شیمیایی تهیه شدند و نانوهیبریدهای به دست آمده برای اصلاح الکتروود خمیر کربن (CPE) واجد ۱-بوتیل ۳-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلئوروفسفات به عنوان مایع یونی (IL) مورد استفاده قرار گرفتند. بدین منظور، MWCNT عامل دار شده و پیش ماده‌های فلزی با استفاده از هیدرازین مونوهیدرات به طور شیمیایی کاهش یافتند. ریخت شناسی و اندازه ذره‌ها با استفاده از FE-SEM مورد بررسی قرار گرفتند. مطالعه‌های FE-SEM، تشکیل نانوذره‌های Cu و Mn را با اندازه‌های میانگین به ترتیب حدود ۶۵ و ۹۰ nm بر سطح MWCNT نشان داد. نقشه برداری عنصری از نانوهیبریدهای تهیه شده، پراکندگی به نسبت یکنواخت نانوذره‌های Cu و Mn را بر سطح MWCNT به نمایش گذاشت. با استفاده از XRD، ساختار بلوری نانوذره‌های مس و منگنز در نانوهیبریدها شناسایی شد. قابلیت CPE‌های واجد IL و نانوهیبریدهای به دست آمده برای اکسایش الکتروکاتالیزی استامینوفن در محلول بافر فسفات M ۰٫۱ (pH=۷٫۰) مورد مطالعه قرار گرفت. نتیجه‌های به دست آمده نشان دهنده فعالیت الکتروکاتالیزی خوب الکتروودهای اصلاح شده نسبت به اکسایش استامینوفن است. همچنین، M-MWCNT/IL/CPE علاوه بر داشتن مساحت سطح بالا، به دلیل اثر هم افزایی، فعالیت الکتروکاتالیزی بالاتری را در برای اکسایش استامینوفن نسبت به سایر الکتروودهای به کار گرفته شده در این پژوهش نشان دادند. حدود تشخیص برای Cu-MWCNT/IL/CPE به روش‌های ولتامتری چرخه‌ای (CV) و ولتامتری پالس تفاضلی (DPV) به ترتیب ۶٫۷ و ۰٫۳۵ μM به دست آمدند. همچنین، برای Mn-MWCNT/IL/CPE حدود تشخیص به روش‌های CV و DPV به ترتیب ۴٫۶ و ۰٫۲ μM محاسبه شدند.

واژگان کلیدی: نانوهیبرید؛ نانولوله‌های کربنی چند دیواره؛ مایع یونی؛ نانوذره‌ها فلزی؛ استامینوفن

KEYWORDS: Nanohybrid; Multi-walled carbon nanotubes; Ionic liquid; Metal nanoparticles; Acetaminophen

مقدمه

استامینوفن^۱ یا پاراستامول^۲ (N-استیل-p-آمینوفنول) یک داروی مسکن غیرمخدر است که در موارد دردهای خفیف تا متوسط مانند سردرد، کمردرد، درد خفیف آرتروز، دردهای پس از عمل جراحی و همچنین کاهش تب کاربرد دارد [۱، ۲]. تاکنون روش‌های گوناگونی برای تعیین درجه خلوص استامینوفن در نمونه‌ها و یا اندازه‌گیری آن در مایع‌های زیستی مورد استفاده قرار گرفته است که از میان آن‌ها، روش‌های الکتروشیمیایی به دلیل سهولت، گزینش پذیری خوب، ساده، مقرون به صرفه بودن و عدم نیاز به مرحله‌های دشوار پیش‌آماده‌سازی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. با وجود این، اضافه پتانسیل بالای اکسایش استامینوفن، اندازه‌گیری مستقیم آن را در سطح الکترودهای معمولی با مشکل روبه‌رو ساخته و همین موضوع منجر به کاهش حساسیت و گزینش‌پذیری در تجزیه الکتروشیمیایی آن شده است. بر این اساس، تلاش برای بهبود ویژگی‌های سطح الکترودها برای افزایش سینتیک فرایند مبادله الکترون، منجر به ساخت الکترودهای اصلاح شده شیمیایی^۳ شده است. اصلاحگر^۴ها یا حدواسط‌ها، انتقال الکترون بین سطح الکتروود و گونه آزمایشی را تسهیل کرده و باعث افزایش حساسیت و کاهش حد تشخیص در اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی می‌شوند [۳-۹]. از این اصلاحگرها می‌توان به گرافن، نانولوله‌های کربنی^۵ و نانوذره‌های فلزی اشاره کرد. برای اصلاح شیمیایی الکتروود خمیر کربن^۶ علاوه بر روش‌های جذب سطحی و پوشش دهی و غیره، می‌توان اصلاحگرها را به درون توده خمیر کربن وارد نمود. به عبارت دیگر، می‌توان با مخلوط نمودن اصلاحگر، پودر گرافیت و روغن‌هایی مانند پارافین و سیلیکون و ساییدن آن‌ها، مخلوط به نسبت همگنی به دست آورد [۱۰]. CPE اصلاح شده دارای برتری‌هایی مانند تکرار پذیری خوب، تهیه آسان، سطح قابل تجدید، کنترل ساده غلظت اصلاحگر و قیمت ارزان می‌باشد. با وجود این برتری‌ها، مشکل بزرگ CPE رسانایی پایین آن به دلیل روغن‌های نارسا به‌عنوان چسب می‌باشد. بنابراین، با جایگزین کردن ترکیب‌های دیگری مانند مایع‌های یونی^۷ که رسانایی بالایی دارند می‌توان بر این محدودیت غلبه کرد [۱۱].

IL ها، نمک‌های آلی هستند که از یک کاتیون آلی حجیم مانند

ایمیدازولیوم، پیریدینیوم یا فسفونیوم و یک آنیون آلی یا معدنی تشکیل شده‌اند. نقطه ذوب این ترکیب‌ها به طور عمومی زیر ۱۰۰ C است. بسیاری از IL ها در دمای اتاق به صورت مایع بوده و در گستره گسترده‌ای از دماها به‌عنوان حلال مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۲]. IL ها دارای ویژگی‌های یگانه‌ای مانند هدایت یونی درخشان، گرانبوی بالا، فشار بخار پایین، پایداری گرمایی و شیمیایی زیاد، پنجره الکتروشیمیایی به نسبت گسترده و سمیت پایین هستند [۱۳]. CNT ها به خاطر آرایش هندسی، ویژگی‌های مکانیکی، شیمیایی و الکترونیکی منحصر به فرد، یکی از مهم‌ترین نانومواد محسوب می‌شوند. CNT ها به دو گروه کلی؛ CNT های تک دیواره^۸ و CNT های چنددیواره^۹ تقسیم‌بندی می‌شوند. هدایت الکتریکی خیلی بالا، نسبت بالای سطح به حجم، ویژگی‌های الکترونیکی و هدایت گرمایی دلخواه آن‌ها سبب شده تا در فرایندهای الکتروشیمیایی تأثیر به‌سزایی در بهبود انتقال الکترون از خود نشان دهند. به علت برهمکنش‌های غیرکوالانسی ($\pi-\pi$) بین حلقه ایمیدازول در IL ها و الکترون‌های π در CNT ها، IL ها به آسانی می‌توانند CNT ها را در شرایط سخت بدون تخریب ساختار متقارن و سامانه π مزدوج CNT ها، در خود پخش کنند. نتیجه ترکیب IL ها و CNT ها می‌تواند یک عملکرد هم‌افزایی^{۱۰} خیلی خوب مانند رسانایی یونی و الکترونی عالی، پایداری الکتروشیمیایی بالا و زیست سازگاری خوبی فراهم کند [۱۴].

نانوذره‌ها به دلیل دارا بودن ویژگی‌های مهم و یگانه نوری، مغناطیسی، الکترونیکی و شیمیایی مورد توجه قرار گرفته‌اند. ویژگی‌های نانوذره‌ها به طور عمومی به اندازه، شکل و روش تثبیت آن‌ها در سطح الکتروود بستگی دارد که به وسیله شرایط تهیه آن‌ها کنترل می‌شود [۱۵]. در این میان، نانوذره‌های فلزی به دلیل داشتن نسبت بالای سطح به حجم و رسانایی الکتریکی بالا و فعالیت الکتروکاتالیزی خوب برای اصلاح سطح الکتروودها مورد استفاده قرار می‌گیرند. نانوذره‌ها فلزی می‌توانند در کاهش پتانسیل مازاد و نیز تسریع فرایند انتقال الکترون در اکسایش گونه‌های فعال الکتروشیمیایی نقش مهمی داشته باشند [۱۶].

استفاده از نانوهیبریدها به عنوان مواد اصلاح‌کننده سطح الکتروود، سبب بهبود ویژگی‌های الکتروشیمیایی مانند افزایش

(۱) Acetaminophen

(۳) Chemically modified electrodes

(۵) Carbon nanotubes (CNTs)

(۷) Ionic Liquids (ILs)

(۹) Multi-walled CNTs (MWCNTs)

(۲) Paracetamol

(۴) Modifier

(۶) Carbon paste electrode (CPE)

(۸) Single-walled CNTs (SWCNTs)

(۱۰) Synergistic

جدول ۱ - مشخصه‌های مواد شیمیایی

نام شرکت سازنده	درصد خلوص	فرمول شیمیایی	نام ترکیب
فلوکا ^۱	قطر ذره‌ها: ۰/۱۰ mm	C	پودر گرافیت
مرک ^۲	۹۹	CuSO ₄ .5H ₂ O	مس سولفات پنج آبه
مرک	>۹۹	Mn(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O	منگنز استات چهار آبه
نوترینو	>۹۵	C-COOH	نانولوله‌های کربنی چند دیواره عامل‌دار شده با ۲٪ وزنی گروه کربوکسیل (COOH)
سیگما آلدریج ^۳	>۹۹	C ₈ H ₉ NO ₂	استامینوفن
فلوکا	>۹۹	C ₈ H ₁₅ F ₆ N ₂ P	۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هگزاfluorophosphate فسفات
سامچون	۹۹	KH ₂ PO ₄	پتاسیم دی هیدروژن فسفات
سامچون	۹۹	K ₂ HPO ₄	دی پتاسیم هیدروژن فسفات
مرک	>۸۰	N ₂ H ₄ .H ₂ O	هیدرازین مونوهیدرات
فلوکا	۰/۸۶ g/cm ³	C _n H _{2n+2}	روغن پارافین
مرک	>۹۹	K ₄ Fe(CN) ₆	پتاسیم هگزااسیانوفرات (II)
مرک	>۹۹	K ₃ Fe(CN) ₆	پتاسیم هگزااسیانوفرات (III)
مرک	۳۷	HCl	هیدروکلریک اسید
مرک	۹۹	NaOH	سدیم هیدروکسید
مرک	>۹۹	KCl	پتاسیم کلرید

که تاکنون سنتز نانوهیبریدهای Cu-MWCNT و Mn-MWCNT برای ساخت CPE واجد IL برای بررسی اکسایش استامینوفن گزارش نشده است. بدین منظور، نخست نانوهیبرید فلزی با برخی از پیش ماده‌های فلزی و MWCNT به روش کاهش شیمیایی تهیه شدند. سپس، مواد تهیه شده با استفاده از روش‌های گوناگون مورد شناسایی و مشخصه‌یابی قرار گرفتند. آن گاه، CPE اصلاح شده با IL و نانوهیبریدهای تهیه شده برای بررسی الکترواکسایش استامینوفن مورد استفاده قرار گرفتند. نتیجه‌های به‌دست آمده نشان دادند که هیبرید کردن فلزهای ارزان قیمتی مانند مس و منگنز با MWCNT ها، منجر به افزایش کارایی هیبرید این ترکیب‌ها نسبت به حالت تک آن‌ها برای اکسایش استامینوفن می‌شود.

بخش تجربی

مواد و واکنش‌دهنده‌ها

جدول ۱، مشخصه‌های مواد شیمیایی مورد استفاده را نشان می‌دهد.

وسایل و دستگاه‌ها

ریخت‌شناسی نانوهیبرید با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی-گسیل میدانی مدل Mira2TESCAN، مجهز به

چگالی جریان و سرعت انتقال الکترون می‌شود. در سال‌های اخیر، هیبرید نانوذره‌های فلزی با بسترهای کربنی مانند CNT به دلیل ویژگی‌های بی‌ماندشان از جمله افزایش سطح مؤثر و بهبود فعالیت الکتروکاتالیزی، به عنوان کاتالیزگر واکنش‌های الکتروشیمیایی، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. مفهوم نانوهیبرید در مورد نانومواد کربنی^۴ IL نیز صدق می‌کند که حداقل از دو جزء IL و CNM می‌باشد تشکیل شده است. سایر نانوهیبریدهای مبتنی بر IL-CNم می‌توانند شامل موادی مانند مولکول‌های زیستی، گرافیت، آب، پارافین و یا مخلوطی از انواع گوناگون CNM ها یا IL ها باشند. فعالیت الکتروشیمیایی IL ها و CNM ها نسبت به هیبرید آن‌ها، کم‌تر می‌باشد. هیبرید شدن باعث اثر هم‌افزایی و افزایش سطح الکتروود و بهبود فعالیت الکتروشیمیایی می‌شود [۱۷]. در حقیقت، نانوهیبرید CNM عامل‌دار شده با IL موجب هم‌افزایی و بهبود فعالیت کاتالیستی در واکنش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی می‌شود. از میان ذره‌های فلزی گوناگون، مس به دلیل ویژگی‌های کاتالیستی، رسانش الکتریکی و نوری مخصوص توجه زیادی را به خود جلب کرده است. فلز منگنز نیز به دلیل داشتن ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی ویژه و دلایل اقتصادی، به عنوان یکی از فلزهای مهم در صنایع مورد استفاده قرار می‌گیرد. بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد

(۱) Fluka

(۳) Sigma-Aldrich

(۲) Merck

(۴) Carbon nanomaterial (CNM)

شده و با صیقل سطح الکتروود بر روی یک ورق سفید کاغذ گلاسه، سطح به طور کامل صاف و یکنواختی به دست آمد. برای برقراری ارتباط الکتریکی الکتروود، از یک سیم مسی استفاده شد که از یک طرف وارد لوله شیشه‌ای شده و با خمیر اتصال برقرار نموده و از طرف دیگر توسط یک فیش به دستگاه الکتروشیمیایی متصل شد. ساختار الکتروود به گونه‌ای است که مانند یک پیستون عمل نموده و تجدید سطح الکتروود به راحتی صورت می‌گیرد. بدین روش که با فشردن سیم مسی موجود در لوله به طرف پایین، می‌توان مقداری از خمیر کربن موجود را از انتهای لوله به راحتی خارج نمود و پس از قطع نمودن، سطح آن را صیقل داده و مورد استفاده قرار داد.

بحث و نتیجه‌گیری

بررسی FE-SEM، EDS و نقشه‌برداری

شکل ۱ بخش‌های الف، ب و ج تصویرهای FE-SEM از نانوهیبرید Cu-MWCNT را در بزرگ‌نمایی‌های گوناگون نشان می‌دهد. شبکه به هم پیوسته‌ای از ساختارهای رشته‌ای کربنی در سرتاسر کل نمونه مشاهده می‌شود. CNT ها به شکل ساختارهایی با دیواره‌های لوله‌ای شکل و یکنواخت در کل سطح نمونه پخش شده‌اند. این ساختارهای یک بعدی به طور متوسط دارای قطری بین ۲۰-۱۰ nm و طولی در حدود ۳۰ μm بوده و دارای سطوح به نسبت صافی هستند. تصویرها، حضور نانوذره‌های مس را بر سطح MWCNT با پراکندگی به نسبت خوبی نشان می‌دهند. برای بررسی آماری قطر ذره‌ها، نمودار توزیع فراوانی نانوذره‌ها مس برای نانوهیبرید Cu-MWCNT در شکل د داده شد. برای رسم نمودار توزیع فراوانی، ذره‌ها به طور اتفاقی از قسمت‌های گوناگون نمونه، انتخاب و قطر آن‌ها با نرم‌افزار دیجی‌مایزر^۱ اندازه‌گیری شد. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود، نمودار دارای یکپارچگی به نسبت خوبی می‌باشد. اندازه ذره‌ها در بازه تقریبی ۳۰-۱۰۰ nm متغیر و میانگین ذره‌ها ۶۵ nm می‌باشد. برای شناسایی و تعیین درصد عنصرهای موجود در نمونه از EDS جفت شده با FE-SEM استفاده شد. شکل ه طیف EDS مربوط به نانوهیبرید Cu-MWCNT را برای C، O و Cu نشان می‌دهد. خط‌های مربوط به کربن و اکسیژن نیز نشان‌دهنده وجود نانولوله‌های کربنی در نانوهیبرید به دست آمده می‌باشند.

برای تعیین محل دقیق عنصرها و توزیع آن‌ها از فن نقشه‌برداری عنصری استفاده شد. نقشه‌های عنصری برای هر عنصر با رنگ‌های متفاوت تهیه می‌شود. شکل ۲ نتیجه‌های به دست آمده از نقشه‌برداری

دستگاه طیف بین پراکنش انرژی و نقشه‌برداری عنصری اشعه X بررسی شد. فاز بلوری ذره‌ها در نانوهیبریدها با استفاده از پراش سنج اشعه ایکس (مدل PW1713-PHILIPS، هلند) مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌های الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه پتانسیوستات-گالوانوستات (شرکت سما، ایران) انجام شد. برای انجام طیف‌بینی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) از دستگاه EIS-25H استفاده شد. تخلخل با استفاده از دستگاه جذب و واجذب نیتروژن (Belsorp، ژاپن) مورد بررسی قرار گرفت. برای کاهش افت اهمی از سامانه سه الکتروودی شامل (CPE اصلاح نشده، CPE اصلاح شده با IL، CPE اصلاح شده با MWCNT، CPE اصلاح شده با IL و M-MWCNT/CPE (M = Cu, Mn) و CPE اصلاح شده با IL و نانوهیبرید (M-MWCNT/IL/CPE) M-MWCNT، میله پلاتینی و نقره/نقره کلرید (شرکت آذر الکتروود، ایران) به ترتیب به عنوان الکترودهای کار، کمکی و شاهد استفاده شد. از pH ۳ تا ۱۰ و Hammett-Bandelin-DT 31 و Hammett-AQUALYTIC-AL10PH و ساخت آلمان، نیز در مرحله‌های گوناگون پژوهش استفاده شد.

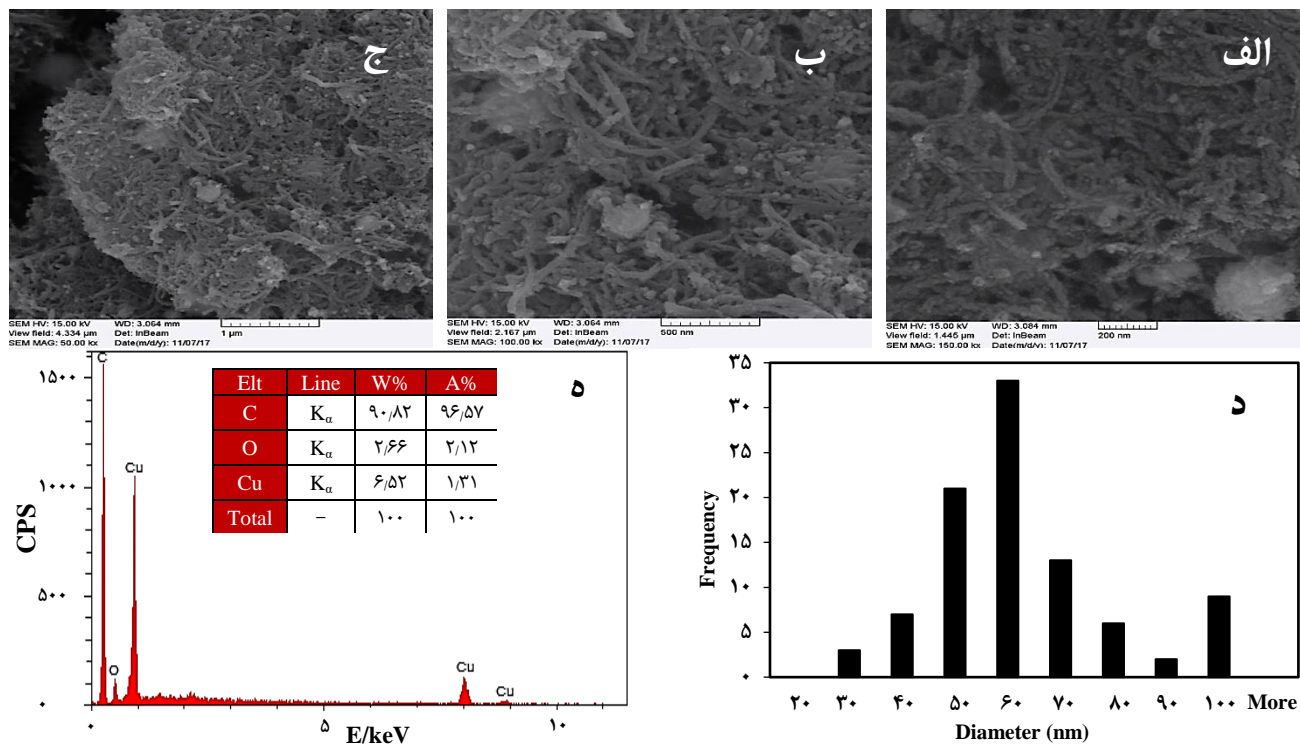
سنتز نانوهیبریدهای فلزی

۰٫۲۵ g از پودر MWCNT عامل‌دار شده به ۹۰ mL آب یون‌زدایی شده اضافه شده و به مدت یک ساعت درون حمام فراصوت قرار گرفت تا نانولوله‌ها به صورت یکنواخت در آب پخش شوند. در بشر دیگری، مقدار ۰٫۲ g از پیش ماده‌های فلزی مربوطه (جدول ۱) در آب یون‌زدایی شده حل شده و قطره قطره به تعلیق MWCNT در حال هم‌زده شدن اضافه شد. تعلیق به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت بر روی همزن قرار داده شد تا یون‌های مس و یا منگنز بر روی MWCNT ها جذب سطحی شوند. سپس، ۲ mL هیدرآزین مونوهیدرات غلیظ به تعلیق اضافه شده و بر روی هیتر-استیرر به مدت سه ساعت هم‌زده شد. در پایان، هیبرید M-MWCNT جداسازی، شسته و در محیط آزمایشگاه خشک شد.

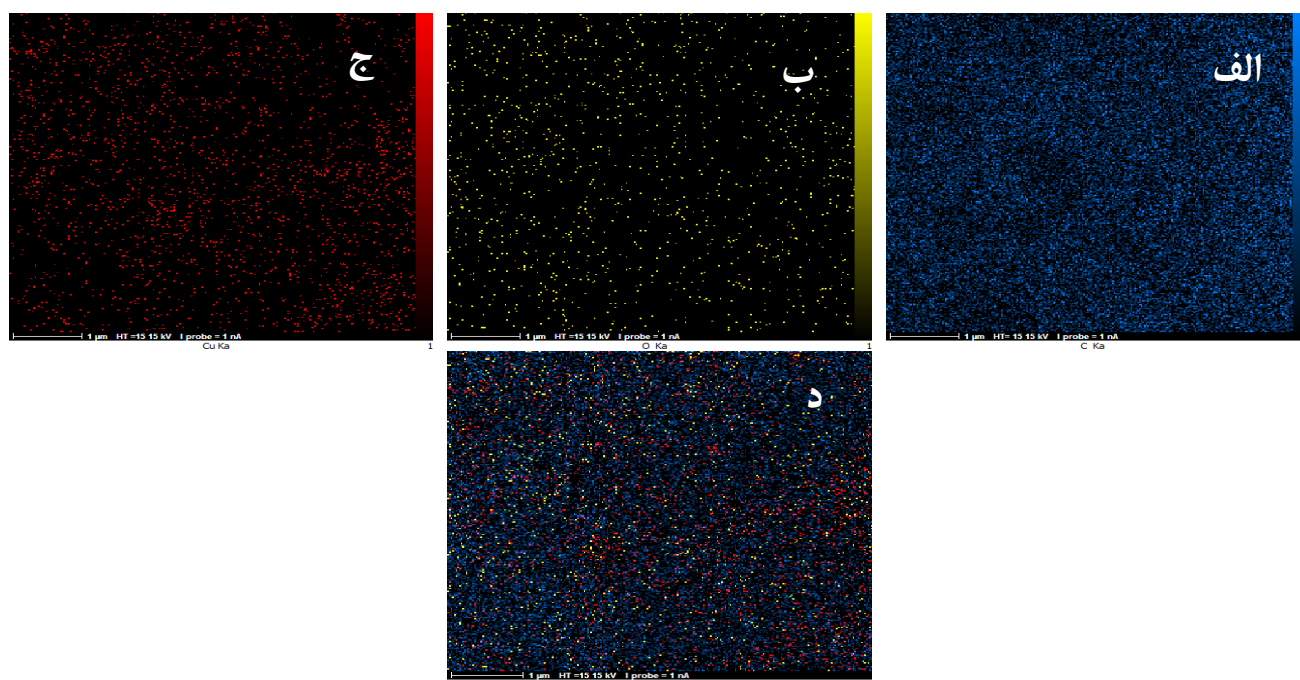
روش ساخت CPE اصلاح شده

برای اصلاح الکتروود، ۰٫۲ گرم پودر گرافیت، ۰٫۱ گرم نانوهیبرید سنتز شده، ۱ قطره مایع یونی (۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هگزافلوروفسفات) و چندقطره روغن پارافین در هاون دستی مخلوط شده تا خمیر به نسبت یکنواختی به دست آید. خمیر به دست آمده به انتهای باز و به طور کامل صاف شده یک لوله شیشه‌ای وارد

(۱) Digimizer



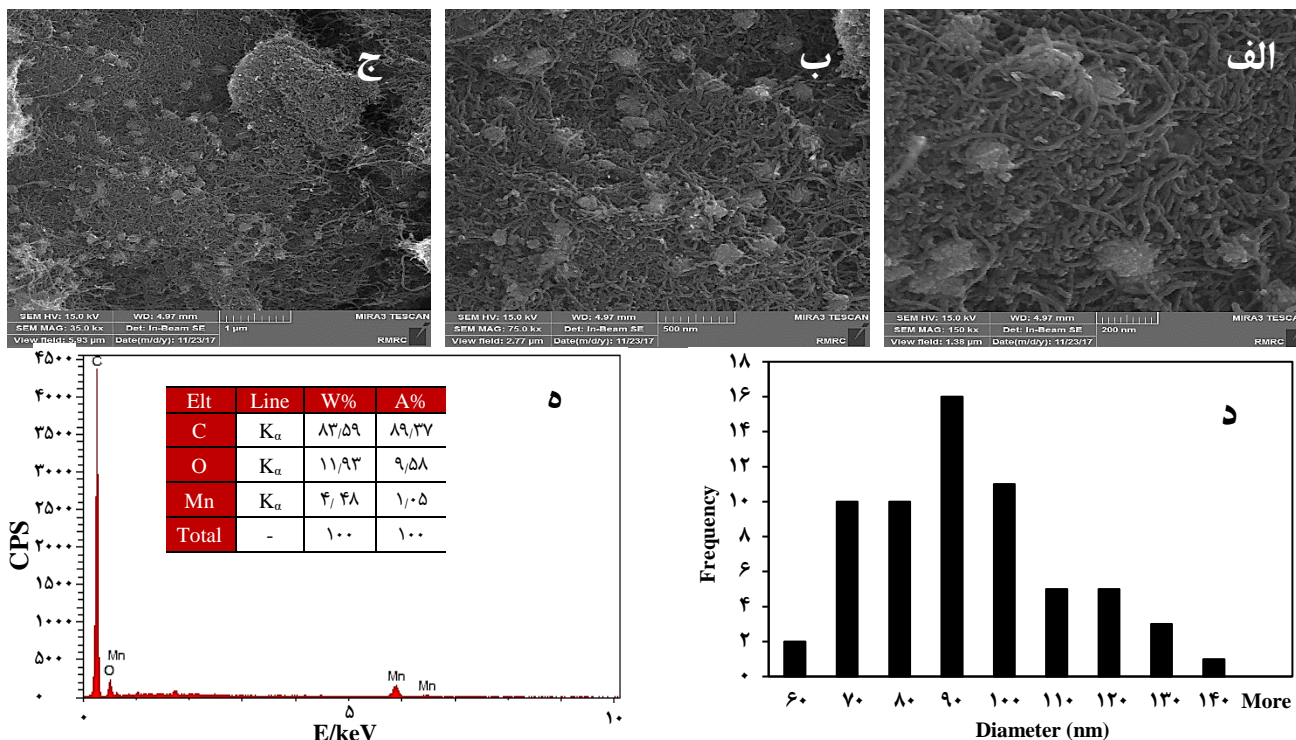
شکل ۱ - تصویرهای FE-SEM از نانوهیبرید Cu-MWCNT در بزرگ‌نمایی (الف) ۱۵۰، (ب) ۱۰۰ و (ج) ۵۰ kX. (د) نمودار توزیع فراوانی اندازه ذره‌های مس در نانوهیبرید Cu-MWCNT. (ه) طیف EDS از نانوهیبرید.



شکل ۲ - نقشه‌برداری عنصری برای عنصرهای گوناگون در نانوهیبرید Cu-MWCNT برای (الف) کربن، (ب) اکسیژن، (ج) مس و (د) همه عنصرها.

از نانوذره‌های مس، پراکندگی یکنواخت این نانوذره‌ها را بر بستر MWCNT، تأیید می‌کند.

عنصری برای عنصرهای گوناگون در نانوهیبرید Cu-MWCNT را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، نقشه گرفته شده



شکل ۳ - تصاویرهای FE-SEM از Mn-MWCNT در بزرگ‌نمایی‌های الف (۱۵۰، ب) ۷۵ و ج (۳۵ kX). د) نمودار توزیع فراوانی اندازه ذره‌های منگنز در هیبرید Mn-MWCNT. ه) طیف EDS مربوط به نانوهیبرید Mn-MWCNT.

فلزی نشان می‌دهد. میانگین قطر روزنه‌های موجود در نمونه‌های دارای مس و منگنز به ترتیب ۴٫۶۵ nm و ۴٫۱ nm و مساحت سطح ویژه BET به ترتیب ۱۰۶٫۵ و ۱۳۱٫۸ m²/g به دست آمد. همچنین، نمودار بارت-جوینر-هالندا^۱ برای نانوهیبریدها (ضمیمه اشکال)، حاکی از توزیع اندازه روزنه‌های باریک می‌باشد.

مطالعه XRD

برای بررسی ساختار بلوری Cu-MWCNT از الگوی XRD در بازه ۹۰-۱۰ = ۲θ استفاده شد (شکل ۶-الف). همان‌گونه که مشاهده می‌شود، وجود پیک شاخص در موقعیت (۰۰۲) ۲۵٫۸° مربوط به کربن، بر ساختار MWCNT دلالت دارد [۱۸]. همچنین، پیک‌هایی که در موقعیت‌های (۱۱۱) ۴۳٫۲۵°، (۲۰۰) ۵۰٫۴۰° و (۲۲۰) ۷۴٫۲° ظاهر شده‌اند بر ساختار مکعبی در Cu مطابقت دارند [۲۰، ۱۹].

می‌توان اندازه بلورک‌ها را با استفاده از معادله دبی-شرر^۲ به دست آورد.

$$d = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

که در آن d قطر میانگین بلورک‌ها، θ (A°) طول موج اشعه X،

شکل ۳ بخش‌های الف، ب و ج تصاویرهای FE-SEM از نانوهیبرید Mn-MWCNT را در سه بزرگ‌نمایی نشان می‌دهد. شکل نشان می‌دهد که نانوذره‌های منگنز، به صورت تقریبی یکنواختی بر سطح MWCNT‌ها تثبیت شده‌اند. نمودار توزیع فراوانی ذره‌ها برای Mn-MWCNT در شکل د آورده شده است. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود، اندازه ذره‌ها در هیبرید در بازه ۵۰-۱۵۰ nm متغیر بوده و میانگین اندازه ذره‌ها به تقریب ۹۰ nm است. از طیف EDS برای شناسایی و تعیین درصد منگنز موجود در نمونه استفاده شد (شکل ه).

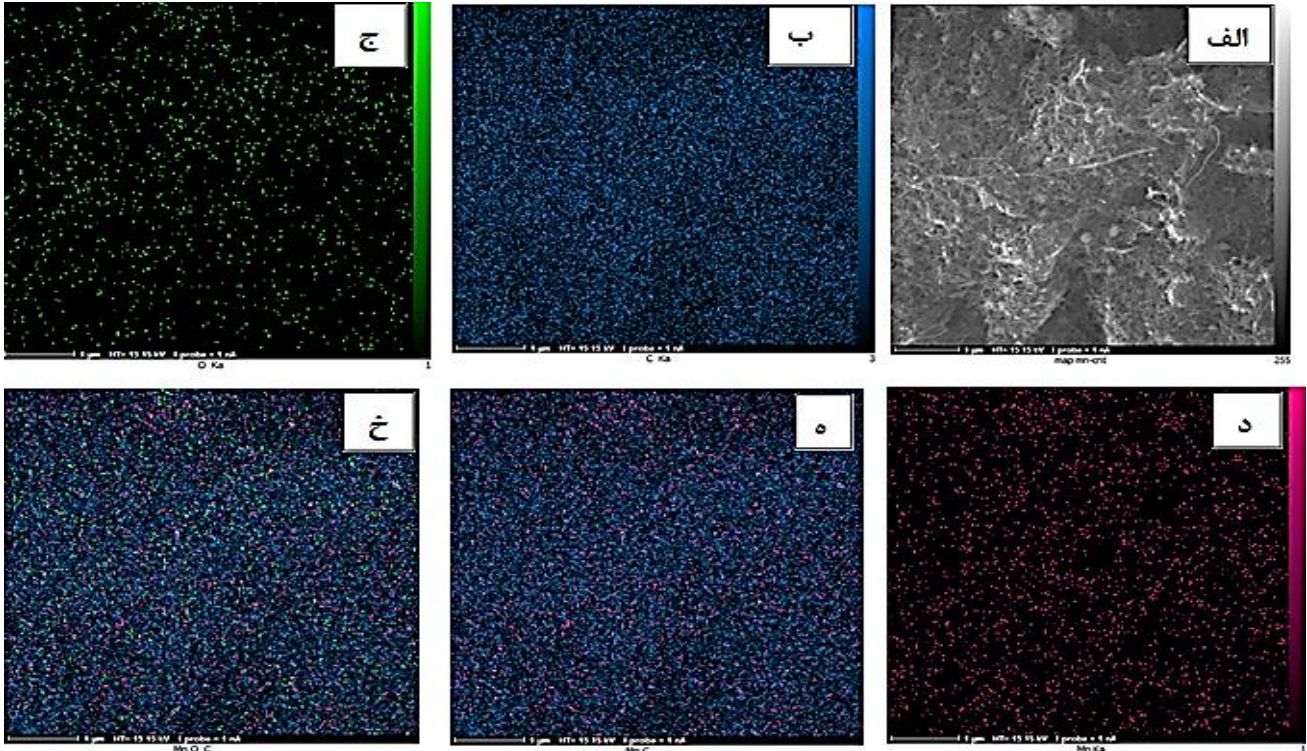
نتیجه‌های به دست آمده از نقشه‌برداری عنصری برای عنصرهای گوناگون در نانوهیبرید Mn-MWCNT با رنگ‌های متفاوت در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، نقشه گرفته شده از ذره‌ها، پراکندگی یکنواخت این نانوذره‌ها را بر بستر نانولوله‌های کربنی، تأیید می‌کند.

مطالعه‌های تخلخل‌سنجی

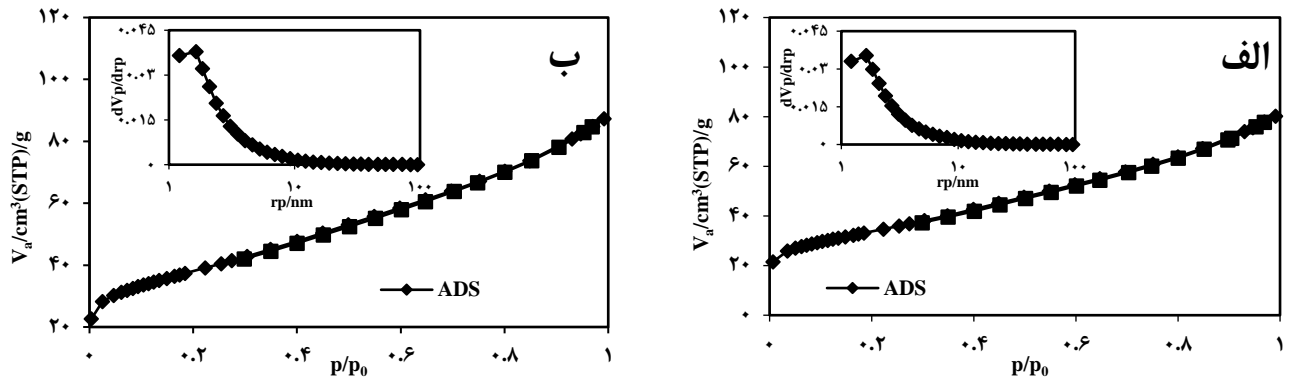
شکل ۵، ایزوترم‌های جذب و واجذب نیتروژن را برای نانوهیبریدهای

(۱) Barrett-Joyner-Halenda (BJH)

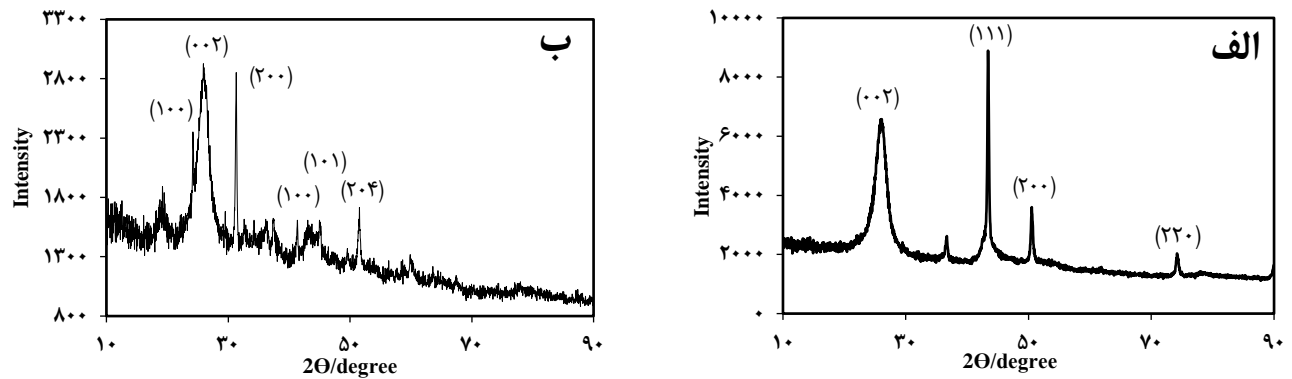
(۲) Debye-Scherrer



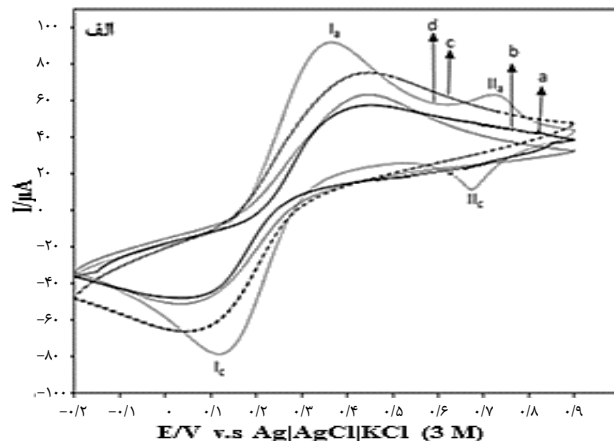
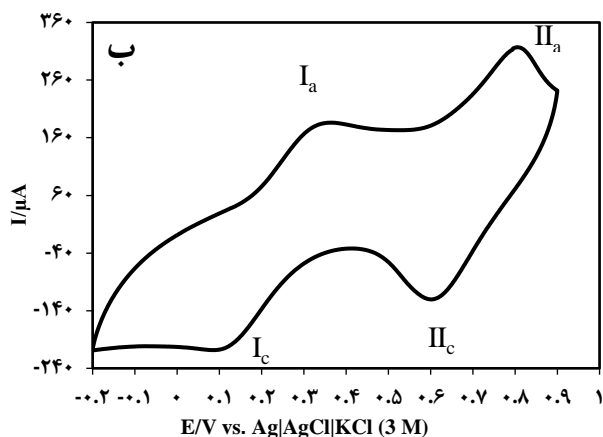
شکل ۴ - نقشه برداری عنصری برای نانوهیبرید Mn-MWCNT توسط تصویر الف) برای عنصر C ب)، O ج)، Mn د)، C Mn ه) و C Mn O خ).



شکل ۵ - ایزوترم‌های جذب و واجذب نیتروژن برای نانوهیبریدهای الف) Cu-MWCNT و ب) Mn-MWCNT

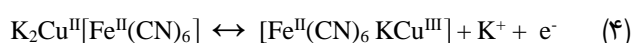
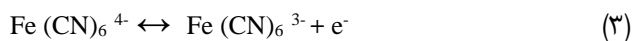


شکل ۶ - الگوهای پودری XRD از نانوهیبریدهای الف) Cu-MWCNT و ب) Mn-MWCNT



شکل ۷ - ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الف): (a) CPE اصلاح نشده، (b) MWCNT/CPE (c) IL/CPE (d) Cu-MWCNT/CPE و (ب): Cu-MWCNT/IL/CPE در محلول ۰٫۱ M KCl واجد 10^{-4} mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ در 50 mV/s .

همان‌گونه که در شکل ۷-الف مشاهده می‌شود، در سطح CPE اصلاح نشده، یک زوج ردوکس با اختلاف پتانسیل دماغه‌های آندی و کاتدی (ΔE_p) برابر با 335 mV مشاهده می‌شود که به واکنش (۳) مربوط می‌شود. با اصلاح CPE با IL و یا MWCNT، ΔE_p نسبت به CPE اصلاح نشده کاهش چشمگیری داشته است که این کاهش در ΔE_p نشان‌دهنده افزایش سرعت انتقال الکترون بین الکتروود-الکتروولیت است. همان‌گونه که در شکل ۷-ب مشاهده می‌شود، Cu-MWCNT/IL/CPE دارای ΔE_p برابر با حدود 205 mV بوده که نسبت به CPE اصلاح نشده، 130 mV کاهش یافته است. علت آن را می‌توان به حضور IL دارای هدایت الکتریکی بالا و نانوهیبرید Cu-MWCNT و برهمکنش‌های غیر کووالانسی ($\pi-\pi$) بین حلقه ایمیدازول در IL و الکترون‌های π در CNT ها نسبت داد. همچنین، در ولتاموگرام‌های مربوط به Cu-MWCNT/CPE و Cu-MWCNT/IL/CPE دو زوج دماغه نامتقارن (I_{aIc} و II_{aIc}) مشاهده می‌شود که دماغه‌های (I_{aIc}) مربوط به زوج ردوکس Fe^{4+} ($\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (واکنش (۳)) و دماغه‌های (II_{aIc}) نیز مربوط به حضور مس در این الکتروودها مطابق با واکنش (۴) برای تشکیل مس-هگزاسیانوفرات (CuHCF) می‌باشد [۲۳، ۲۲].



رفتار الکتروشیمیایی Mn-MWCNT/CPE و Mn-MWCNT/IL/CPE، توسط روش ولتامتری چرخه‌ای در محلول ۰٫۱ M KCl واجد 10^{-4} mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ در شکل ۸ نشان داده

k فاکتور شکل بلور ($0/89$)، β پهناي پیک در نصف ارتفاع (FWHM) برحسب رادیان و Θ زاویه پراکندگی براگ برحسب درجه است. با استفاده از بلندترین پیک موجود در طیف، اندازه بلورک 42 nm به‌دست آمد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، اندازه بلورک به‌دست آمده از داده‌های XRD کوچک‌تر از اندازه ذره‌های به‌دست آمده از FE-SEM است. دلیل چنین امری، تخمین اندازه ذره‌ها از پیک شاخص در معادله (۱) می‌باشد زیرا پیک شاخص، ذره‌های با اندازه‌های کوچک‌تر و بزرگ‌تر را در بر نمی‌گیرد. همچنین، پارامتر شبکه برای Cu با استفاده از فاصله d^1 برای صفحه‌های (۱۱۱) که توسط نرم‌افزار Xpert به‌دست می‌آید و با استفاده از معادله (۲) که مربوط به سامانه مکعبی می‌باشد، محاسبه می‌شود:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2)$$

که در آن h، k و l نشان‌دهنده شاخص‌های میلر^۲ می‌باشند. مقدار پارامتر شبکه a برای Cu با استفاده از معادله (۲) در حدود 3746 به‌دست آمد. همچنین، همان‌گونه که در شکل ۶-ب مشاهده می‌شود، وجود پیک‌های (100) ، (200) ، (314) ، (414) ، (101) ، (449) ، (204) بر ساختار بلوری Mn_3O_4 مطابقت دارند [۲۱].

بررسی رفتار الکتروشیمیایی

به منظور بررسی رفتار الکتروشیمیایی CPE اصلاح نشده، MWCNT/CPE، Cu-MWCNT/CPE، IL/CPE و Cu-MWCNT/IL/CPE، فن ولتامتری چرخه‌ای در محلول ۰٫۱ M KCl دارای 10^{-4} mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۷).

(۱) d-spacing

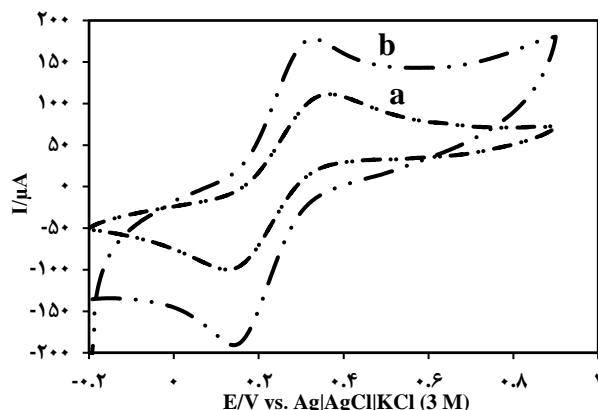
(۲) Miller indices

این امر نشان‌دهنده کاهش مقاومت در برابر انتقال الکترون گونه الکتروفعال $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ در سطح IL/CPE است که به دلیل هدایت الکتریکی زیاد IL می‌باشد. همچنین، نیم‌دایره در Cu-MWCNT/CPE کاهش چشمگیری نشان می‌دهد که علت آن را می‌توان به افزایش سطح توسط نانوهیبرید نسبت داد. از یک سو، قطر نمودار نایکوئیست در Cu-MWCNT/IL/CPE به تقریب از بین رفته است که می‌توان آن را به هم‌افزایی ویژگی‌های MWCNT ها و IL در نانوهیبرید نسبت داد. از طرف دیگر، شیب ناحیه خطی در نانوهیبرید مزبور بیش‌تر از Cu-MWCNT/CPE است که نشان‌دهنده بهبود انتقال یون/جرم در سطح Cu-MWCNT/IL/CPE است.

همان‌گونه که در شکل ۹-ب مشاهده می‌شود، قطر نیم‌دایره در نمودار نایکوئیست مربوط به Mn-MWCNT/CPE بزرگ است. در حالی که این قطر در Mn-MWCNT/IL/CPE کاهش پیدا کرده است. این امر نشان‌دهنده آن است که R_{ct} در سطح Mn-MWCNT/IL/CPE به طرز چشمگیری نسبت به Mn-MWCNT/CPE کاهش پیدا کرده است. همچنین، افزایش شیب بخش خطی نمودار نایکوئیست مربوط به Mn-MWCNT/IL/CPE نسبت به الکتروود دیگر نشان‌دهنده مقاومت کم‌تر برای ورود و خروج یون ها است.

مطالعه الکتروکاتالیز اکسایش استامینوفن در سطح Cu-MWCNT/IL/CPE

رفتار الکتروشیمیایی CPE، MWCNT/CPE، IL/CPE، Cu-MWCNT/CPE و Cu-MWCNT/IL/CPE در محلول بافر فسفات ۰/۱ M با $\text{pH}=7.0$ در غیاب و در حضور استامینوفن به روش ولتامتری چرخه‌ای مورد مطالعه قرار گرفت. همان‌گونه که در شکل ۱۰-الف مشاهده می‌شود، برای CPE یک جریان زمینه بسیار کم دیده می‌شود (جزء a)، در حالی که جریان‌های زمینه مربوط به IL/CPE (جزء b)، MWCNT/CPE (جزء c) و Cu-MWCNT/CPE (جزء d) بیش‌تر از CPE می‌باشند. افزایش در جریان زمینه به دلیل حضور IL که هدایت یونی بیش‌تری نسبت به پارافین دارد و نیز MWCNT ها به علت افزایش مساحت سطح و پخش یکنواخت ذره‌ها می‌باشد. شکل ۱۰-ب، رفتار الکتروشیمیایی الکترودهای مزبور را در حضور استامینوفن نشان می‌دهد. استامینوفن در سطح CPE اصلاح نشده در پتانسیل $V = 0.63$ نسبت به الکتروود مرجع با شدت جریان به نسبت پایین اکسایش می‌یابد. اکسایش استامینوفن



شکل ۸ - ولتاموگرام‌های چرخه‌ای Mn-MWCNT/CPE (a) و Mn-MWCNT/IL/CPE (b) در محلول ۰/۱ M KCl دارای $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ۱/۰ mM در $v = 50 \text{ mV/s}$.

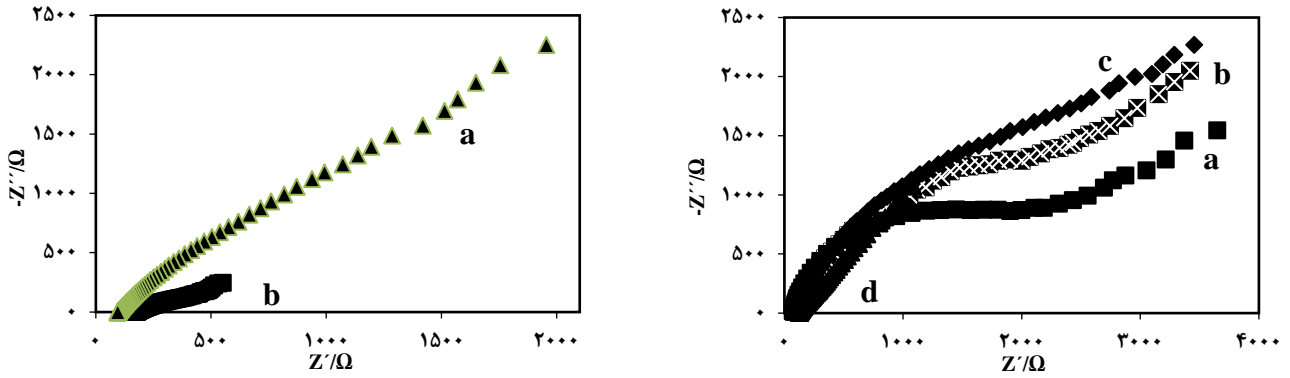
شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در سطح Mn-MWCNT/CPE یک زوج ردوکس با ΔE_p برابر با 210 mV مشاهده می‌شود، در حالی که این مقدار در سطح Mn-MWCNT/IL/CPE حدود 180 mV می‌باشد. همچنین، میزان شدت جریان دماغه آندی در سطح این الکتروود به طور حدودی ۱/۵ برابر Mn-MWCNT/CPE است که نشانگر افزایش سرعت انتقال الکترون در سطح الکتروود اصلاح شده با IL می‌باشد.

مطالعه‌های EIS

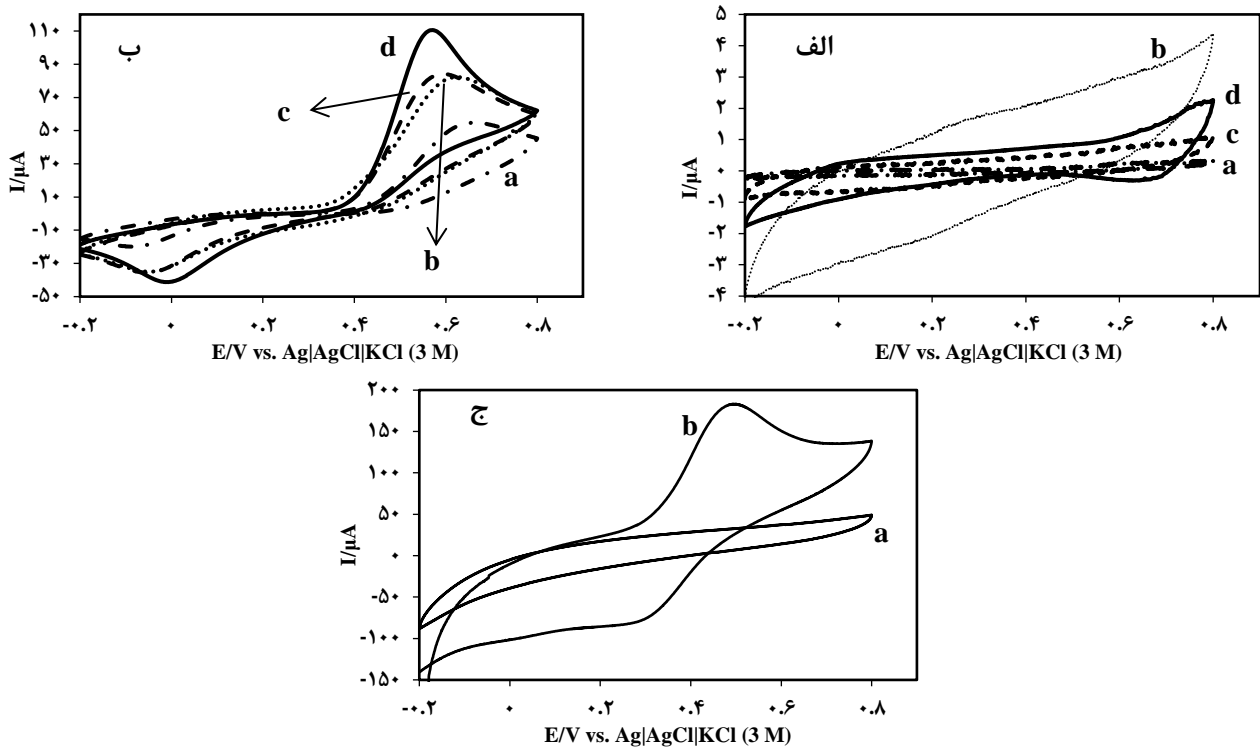
از فن EIS می‌توان برای بررسی سرعت انتقال بار و یون در سطح مشترک الکتروود-الکترولیت استفاده کرد [۲۴]. بخش نیم‌دایره در فرکانس‌های بالای نمودار امپدانس مربوط به فرایند کنترل شده با انتقال الکترون و بخش خطی در فرکانس‌های پایین مربوط به فرایند کنترل شده با انتشار می‌باشد و قطر قسمت نیم‌دایره برابر با مقاومت انتقال بار^۱ می‌باشد. از این رو، هرچه R_{ct} کم‌تر باشد، قطر نیم‌دایره کوچک‌تر می‌شود. همچنین، هر چه شیب قسمت خطی زیادتر باشد، مقاومت واربورگ^۲ برای ورود و خروج یون کم‌تر است. نمودارهای نایکوئیست برای CPE، IL/CPE، Cu-MWCNT/CPE و Cu-MWCNT/IL/CPE در محلول KCl ۰/۱ M واجد 1.0 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۹-الف). همان‌گونه که مشاهده می‌شود، قطر نیم‌دایره در نمودار نایکوئیست مربوط به CPE بزرگ است در حالی که این قطر در نمودار نایکوئیست IL/CPE نسبت به CPE کاهش نشان می‌دهد.

(۱) Charge transfer resistance (R_{ct})

(۲) Warburg

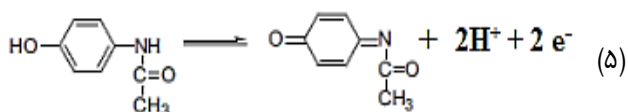


شکل ۹ - نمودارهای نایکوئیست مربوط به الف: (a) CPE، (b) IL/CPE، (c) Cu-MWCNT/CPE و (d) Cu-MWCNT/IL/CPE. (ب) نمودارهای نایکوئیست مربوط به (a) Mn-MWCNT/CPE و (b) Mn-MWCNT/IL/CPE.

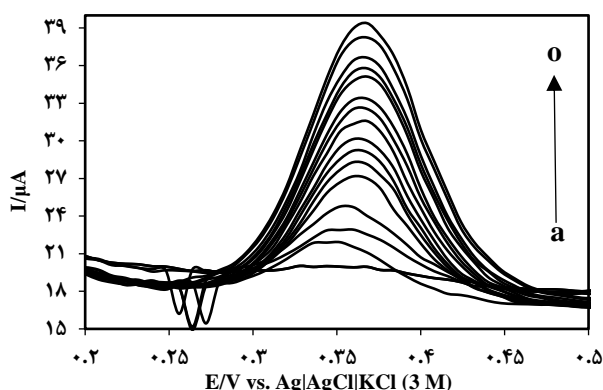


شکل ۱۰ - ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الف) در غیاب و ب) در حضور ۱/۰ mM استامینوفن در محلول ۰/۱ M PBS با $v = 100 \text{ mV/s}$ برای (a) CPE، (b) IL/CPE، (c) MWCNT/CPE و (d) Cu-MWCNT/IL/CPE. ج) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای برای (a) Cu-MWCNT/IL/CPE در غیاب و ب) در حضور ۱/۰ mM استامینوفن در محلول ۰/۱ M PBS با $v = 100 \text{ mV/s}$.

پتانسیل حدود ۰/۴۶ V نشان می‌دهد. سازوکار پیشنهادی برای اکسایش استامینوفن (۵) در محلول‌های آبی به صورت یک واکنش دو الکترونی می‌باشد [۲۵].



در سطح IL/CPE و MWCNT/CPE و Cu-MWCNT/CPE نسبت به CPE در پتانسیل‌های کمتر ولی با شدت جریان‌های بیشتر اتفاق می‌افتد. همچنین، شکل ۱۰-ج، ولتاموگرام‌های چرخه‌ای Cu-MWCNT/IL/CPE را در حضور و غیاب استامینوفن نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، الکتروود اصلاح شده نسبت به الکترودهای دیگر، شدت جریان قابل ملاحظه‌ای در



شکل ۱۲- ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی Cu-MWCNT/IL/CPE در غلظت‌های گوناگون استامینوفن در بازه غلظتی (a) ۰/۵، (b) ۰/۹، (c) ۱/۹، (d) ۲/۹، (e) ۳/۸۴، (f) ۴/۸، (g) ۵/۷، (h) ۶/۵، (i) ۷/۴، (j) ۸/۳، (k) ۹/۲، (l) ۹/۹، (m) ۱۰/۷، (n) ۱۱/۵، (o) ۱۲/۳ mM در ۰/۱ M بافر فسفات با pH = ۷/۰ در $v = 50$ mV/s.

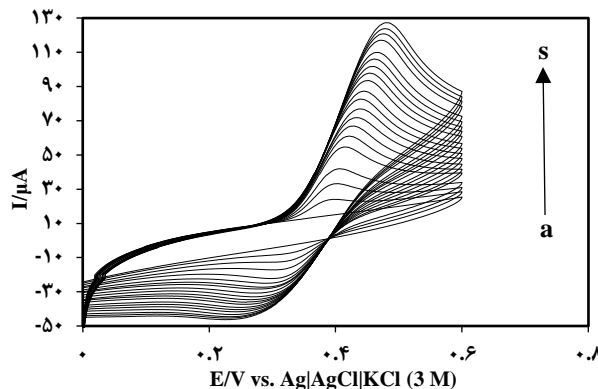
اندازه‌گیری استامینوفن به روش DPV

در ولتامتری پالس تفاضلی، پتانسیل به صورت پالس‌هایی با دامنه ثابت بر روی یک پتانسیل روبشی فزاینده اعمال می‌شود. جریان برای هر پالس در دو مرحله، پیش از اعمال پتانسیل و در پایانی عمر پالس اعمال شده و نمودار به دست آمده به صورت پیک می‌باشد. این روش به دلیل حذف جریان زمینه طی عمل تفاضل و وجود شکل دماغه‌ای برای نمودارها، حد تشخیص پایین‌تر و حساسیت بالاتری دارد. ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی ثبت شده برای Cu-MWCNT/CPE در محلول ۰/۱ M بافر فسفات با pH = ۷/۰ در حضور غلظت‌های فزاینده استامینوفن در شکل ۱۲ نشان داده شد. جریان دماغه اکسایش الکتروشیمیایی در بازه غلظتی $12.3 - 11.5 \mu\text{M}$ به صورت خطی تغییر می‌کند. همچنین، با توجه به شیب منحنی کالیبراسیون، مقدار حد تشخیص برابر با $0.35 \mu\text{M}$ و حساسیت $1.39 \mu\text{A}/\mu\text{M}$ به دست آمد.

مطالعه الکتروکاتالیز اکسایش استامینوفن در سطح

Mn-MWCNT/IL/CPE

رفتار الکتروشیمیایی Mn-MWCNT/CPE و Mn-MWCNT/IL/CPE در ۰/۱ M PBS در غیاب و در حضور استامینوفن به روش ولتامتری چرخه‌ای مورد مطالعه قرار گرفت. همان‌گونه که در شکل ۱۳ مشاهده می‌شود، Mn-MWCNT/CPE جریان زمینه کم‌تری نسبت به Mn-MWCNT/IL/CPE دارد. همچنین، Mn-MWCNT/IL/CPE دارای شدت جریان بیش‌تر و ΔE_p کم‌تری نسبت به Mn-MWCNT/CPE برای اکسایش



شکل ۱۱ - ولتاموگرام‌های چرخه‌ای Cu-MWCNT/IL/CPE در غلظت‌های گوناگون استامینوفن در بازه غلظتی (a) ۰/۱، (b) ۰/۱۹، (c) ۰/۲۹، (d) ۰/۳۸، (e) ۰/۴۷، (f) ۰/۵۶، (g) ۰/۶۵، (h) ۰/۷۴، (i) ۰/۸۲، (j) ۰/۹۱، (k) ۰/۹۹، (l) ۱/۰۷، (m) ۱/۱، (n) ۱/۲، (o) ۱/۳، (p) ۱/۳۸، (q) ۱/۴۵، (r) ۱/۵، (s) ۱/۶ mM در ۰/۱ M بافر فسفات با pH = ۷/۰ در $v = 50$ mV/s.

اندازه‌گیری الکتروشیمیایی استامینوفن در سطح

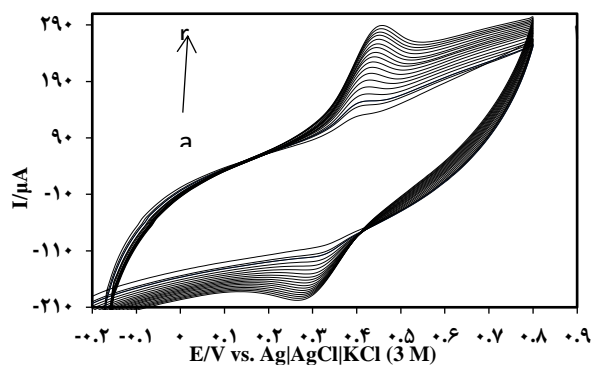
Cu-MWCNT/IL/CPE

برای اندازه‌گیری استامینوفن می‌توان از شدت جریان الکترواکسایش در سطح Cu-MWCNT/IL/CPE به عنوان علامت تجزیه‌ای استفاده کرد. بدین منظور باید بازه‌ای از غلظت استامینوفن را که در آن جریان به دست آمده از اکسایش الکتروشیمیایی استامینوفن به طور خطی با غلظت آن در محلول تغییر می‌کند، مشخص نمود. بنابراین در این کار از دو روش ولتامتری چرخه‌ای (CV)، ولتامتری پالس تفاضلی (DPV) برای اندازه‌گیری استامینوفن در سطح Cu-MWCNT/IL/CPE استفاده شد، که در ادامه به شرح هر کدام از آن‌ها پرداخته خواهد شد.

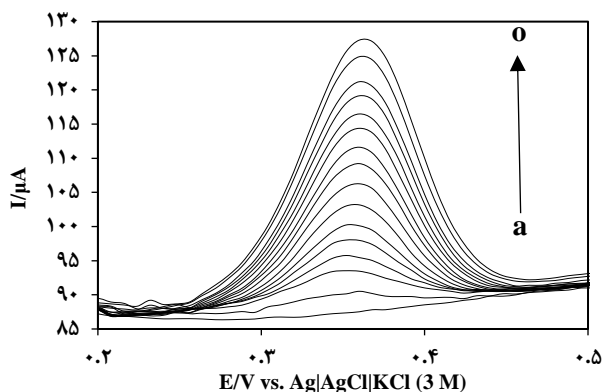
اندازه‌گیری استامینوفن به روش ولتامتری چرخه‌ای

ولتاموگرام‌های چرخه‌ای ثبت شده برای Cu-MWCNT/IL/CPE در محلول ۰/۱ M PBS با سرعت روبش 50 mV/s در حضور غلظت‌های گوناگون استامینوفن در شکل ۱۱ نشان داده شد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، شدت جریان دماغه اکسایش استامینوفن در بازه غلظتی $1.6 - 0.2$ mM به صورت خطی تغییر می‌کند. همچنین، با توجه به منحنی کالیبراسیون و معادله (۶) که در آن σ انحراف استاندارد شاهد و m شیب منحنی درجه‌بندی می‌باشد، مقدار حد تشخیص $6.7 \mu\text{M}$ و حساسیت (شیب منحنی کالیبراسیون) $67.38 \mu\text{A}/\text{mM}$ به دست آمد.

$$\text{LOD} = 3 \sigma / m \quad (6)$$



شکل ۱۴ - ولتاموگرام‌های چرخه‌ای چرخه‌ای Mn-MWCNT/IL/CPE در غلظت‌های گوناگون استامینوفن در بازه غلظتی (a) ۰٫۱۹، (b) ۰٫۲۹، (c) ۰٫۳۸، (d) ۰٫۴۷، (e) ۰٫۵۶، (f) ۰٫۶۵، (g) ۰٫۷۴، (h) ۰٫۸۲، (i) ۰٫۹۱، (j) ۰٫۹۹، (k) ۱٫۰۷، (l) ۱٫۱، (m) ۱٫۲، (n) ۱٫۳، (o) ۱٫۳۸، (p) ۱٫۴۵، (q) ۱٫۵، (r) ۱٫۶ mM در ۰٫۱ M بافر فسفات با $\text{pH} = 7.0$ $v = 50 \text{ mV/s}$.

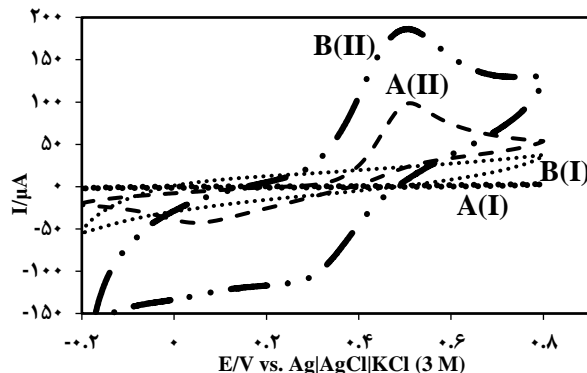


شکل ۱۵ - ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی Mn-MWCNT/IL/CPE در غلظت‌های گوناگون استامینوفن در بازه غلظتی (a) ۰٫۵، (b) ۱، (c) ۲، (d) ۳، (e) ۴، (f) ۴٫۷، (g) ۵٫۷، (h) ۶٫۵، (i) ۷٫۴، (j) ۸٫۲، (k) ۹، (l) ۹٫۹، (m) ۱۰٫۷، (n) ۱۱٫۵، (o) ۱۲٫۳ μM در ۰٫۱ M بافر فسفات با $\text{pH} = 7.0$ $v = 50 \text{ mV/s}$.

با توجه به شیب منحنی کالیبراسیون، مقدار حد تشخیص برابر با $0.2 \mu\text{M}$ و حساسیت $2.94 \mu\text{A}/\mu\text{M}$ به دست آمد.

مقایسه نتیجه‌های به دست آمده با سایر کارهای پژوهشی

جدول ۲، مقایسه ویژگی‌های پاسخ Mn-MWCNT/IL/CPE، Cu-MWCNT/IL/CPE و تعدادی از الکترودهای اصلاح شده دیگر را نسبت به تعیین استامینوفن ارائه می‌نماید. مطابق این جدول، Mn-MWCNT/IL/CPE دارای پتانسیل اکسایشی مناسب، حد تشخیص به نسبت پایین و گستره خطی خوبی می‌باشد که این



شکل ۱۳ - ولتاموگرام‌های چرخه‌ای A) Mn-MWCNT/CPE و B) Mn-MWCNT/IL/CPE در غیاب و (II) در حضور 0.1 mM استامینوفن در 0.1 M PBS در $v = 100 \text{ mV/s}$.

استامینوفن می‌باشد. دلیل آن را می‌توان به حضور IL با هدایت یونی زیاد و اثر هم‌افزایی بین IL و MWCNT ها نسبت داد.

اندازه‌گیری الکتروشیمیایی استامینوفن در سطح Mn-MWCNT/IL/CPE

از شدت جریان اکسایشی در سطح Mn-MWCNT/IL/CPE می‌توان به عنوان علامت تجزیه‌ای برای اندازه‌گیری استامینوفن استفاده کرد. در این کار از دو روش CV و DPV برای اندازه‌گیری استامینوفن در سطح Mn-MWCNT/IL/CPE استفاده شد، که در ادامه به شرح هر کدام از آن‌ها پرداخته می‌شود.

اندازه‌گیری استامینوفن به روش CV

ولتاموگرام‌های چرخه‌ای ثبت شده برای Mn-MWCNT/IL/CPE در محلول 0.1 M PBS با سرعت روبش 50 mV/s در حضور غلظت‌های فزاینده استامینوفن در شکل ۱۴ نشان داده شد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، شدت جریان دماغه اکسایش استامینوفن در بازه غلظتی $0.15 - 1.6 \text{ mM}$ که به صورت خطی تغییر می‌کند. مقدار حد تشخیص $4.6 \mu\text{M}$ و حساسیت (شیب منحنی کالیبراسیون) $97.23 \mu\text{A}/\text{mM}$ به دست آمد.

اندازه‌گیری استامینوفن به روش DPV

ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی ثبت شده برای Mn-MWCNT/IL/CPE در محلول 0.1 M بافر فسفات با $\text{pH} = 7.0$ در حضور غلظت‌های فزاینده استامینوفن در شکل ۱۵ نشان داده شد. جریان دماغه اکسایش الکتروشیمیایی استامینوفن در بازه غلظتی $0.68 - 12.3 \mu\text{M}$ به صورت خطی تغییر می‌کند. همچنین،

جدول ۲ - مقایسه پارامترهای تجزیه‌ای برای تعیین استامینوفن در Cu-MWCNT/IL/CPE ، Mn-MWCNT/IL/CPE و برخی از الکترودهای اصلاح شده

الکتروده	الکترولیت	روش اندازه‌گیری	E_p/V	بازه غلظتی (μM)	حد تشخیص (μM)	مرجع
ZnO/IL/CPE	pH=۷٫۰ PBS ۰/۱ M	SWV	۰٫۵۰	۰٫۵۵۰-۱	۰٫۰۷	[۲۶]
IL/CNT/CPE	pH=۷٫۰ PBS ۰/۱ M	DPV	۰٫۳۵	۱-۶۰۰	۰٫۵۰	[۲۷]
NiO/CuO/GR/GCE	pH=۸٫۰ PBS	SWV	۰٫۳۷	۴-۴۰۰	۱٫۳۳	[۲۸]
Poly(AHNSA)/GCE	بافر استات pH=۴٫۵	SWV	۰٫۵۰	۱۰-۱۲۵	۰٫۴۵	[۲۹]
GC/C ₆₀	pH=۳٫۰ BR ۰/۰٫۸ M	DPV	۰٫۵۰	۵۰-۱۵۰۰	۵۰٫۰	[۳۰]
CS/Au/Pd/rGO	pH=۸٫۰ PBS	DPV	۰٫۳۷	۱-۱۲۵	۰٫۳۰	[۳۱]
Mn-MWCNT/IL/CPE	pH=۷٫۰ PBS ۰/۱ M	CV (a) DPV (b)	۰٫۳۵	۱۵-۱۶۰۰ (a) ۰٫۱۲-۶۸٫۳ (b)	۴٫۶ (a) ۰٫۲۰ (b)	این کار
Cu-MWCNT/IL/CPE	pH=۷٫۰ PBS ۰/۱ M	CV (a) DPV (b)	۰٫۳۵	۲۰-۱۶۰۰ (a) ۱٫۱۲-۱۵٫۳ (b)	۶٫۷ (a) ۰٫۳۵ (b)	این کار

نتیجه‌های به‌دست آمده از XRD، نشان‌دهنده ساختار بلوری مکعبی نانوذره‌های مس بود. همچنین، اندازه بلورهای به‌دست آمده از معادله دبی-شرر بیانگر اندازه نانومتری مس و منگنز بود. همچنین، میزان شدت جریان دماغه آندی در سطح الکترودهای واجد IL بیش‌تر می‌باشد که نشانگر افزایش سرعت انتقال الکترون در سطح الکتروده اصلاح شده با IL می‌باشد. M-MWCNT/IL/CPE فعالیت الکتروکاتالیزی خوبی برای اکسایش استامینوفن، با کاهش پتانسیل مازاد و افزایش شدت جریان نشان داد.

اثر را می‌توان به اشتراک گذاری ویژگی‌های یگانه MWCNT با نانوذره‌های مس، منگنز و IL نسبت داد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نخست نانوهیبریدهای M-MWCNT به روش کاهش شیمیایی تهیه شدند. سپس، مواد تهیه شده به روش‌های گوناگون فیزیکی، شناسایی و مشخصه‌یابی شدند. تصویرهای FE-SEM به‌دست آمده از MWCNT ها، ساختار لوله‌ای شکل را به خوبی نشان داد. همچنین، تصویرهای به‌دست آمده از M-MWCNT وجود نانوذره‌های مس و منگنز را بر سطح MWCNT ها اثبات نمود. از سویی، نقشه‌برداری از نانوهیبریدهای M-MWCNT، پراکندگی یکنواخت نانوذره‌های فلزی را بر بستر MWCNT به خوبی نشان داد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۴/۲۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۰/۲۰

مراجع

- [۱] صلواتی ح، طایبی م، رسولی ن، ظهور ع، آشیان گ، کاربرد الکتروده اصلاح شده با نانوذره‌های مغناطیسی $\text{NiCuFe}_2\text{O}_4$ با ساختار اسپینلی برای اندازه‌گیری ناپروکسن در حضور استامینوفن، مجله شیمی کاربردی، ۱۴: ۱۱۹ تا ۱۳۴ (۱۳۹۸).
- [2] Mazer M., Perrone J., Acetaminophen-Induced Nephrotoxicity: Pathophysiology, Clinical Manifestations, and Management, *Med. Toxicol.*, 4: 2-6 (2008).
- [۳] امیری م، علیمرادی م، نکوئیان خ، اندازه‌گیری ولتامتری استامینوفن با استفاده از الکتروده خمیر کربن اصلاح شده با نانوساختارهای مرتبه‌ای کبالت، مجله شیمی کاربردی، ۷: ۹ تا ۱۹ (۱۳۹۱).

- [۴] فکری م.ح.، فرید س.، اکبری آدرگانی ب.، رضوی مهر م.، بررسی ویژگی‌های الکتروشیمیایی و آنتی‌اکسیدانی برخی داروهای مسکن (استامینوفن، ملوکسیکام، تنوکسیکام، پرومتازین) به روش‌های محاسبه‌ای و ولتامتری چرخه‌ای، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴): ۴۰ تا ۴۲ (۱۴۰۰).
- [5] Ma B., Guo H., Wang M., Wang Q., Yang W., Wang Y., Yang W., [Electrocatalysis and Simultaneous Determination of Hydroquinone and Acetaminophen using PN-COF/Graphene Oxide Modified Electrode](#), *Microchem. J.*, **155**: 104776 (2020).
- [6] Gopal T.V., Reddy T.M., Shaikshavali P., Venkataprasad G., [Eco-Friendly and Bio-Waste based Hydroxyapatite/Reduced Graphene Oxide Hybrid Material for Synergic Electrocatalytic Detection of Dopamine and Study of its Simultaneous Performance with Acetaminophen and Uric Acid](#), *Surf. Inter.*, **24**: 101145 (2021).
- [7] Liu W., Shi Q., Zheng G., Zhou J., Chen M., [Electrocatalytic Oxidation Toward Dopamine and Acetaminophen based on AuNPs@TCnA/GN Modified Glassy Carbon Electrode](#), *Anal. Chim. Acta*, **1075**: 81-90 (2019).
- [8] Wu C., Li J., Liu X., Zhang H., Li R., Wang G., Wang Z., Li Q., Shangguan E., [Simultaneous Voltammetric Determination of Epinephrine and Acetaminophen using a Highly Sensitive CoAl-OOH/Reduced Graphene Oxide Sensor in Pharmaceutical Samples and Biological Fluids](#), *Mater. Sci. Eng. C*, **119**: 111557 (2021).
- [9] Chen Y., Zhu Y., Zhao Y., Wang J., Li M., [Insight into CuX \(CuO, Cu₂O, and CuS\) for Enhanced Performance of CuX/g-C₃N₄ Nanocomposites-based Acetaminophen Electrochemical Sensors](#), *Microchem. J.*, **163**: 105884 (2021).
- [10] Wang H., Qian D., Xiao X., Deng C., Liao L., Deng J., Ying-Wu L., [Preparation and Application of a Carbon Paste Electrode Modified with Multi-Walled Carbon Nanotubes and Boron-Embedded Molecularly Imprinted Composite Membranes](#), *Bioelectrochem.*, **121**: 115-124 (2018).
- [11] Maleki N., Safavi A., Tajabadi F., [High-Performance Carbon Composite Electrode based on an Ionic Liquid as a Binder](#). *Anal. Chem.*, **78(11)**: 3820-3826 (2006).
- [12] Sun P., Armstrong D.W., [Ionic Liquids in Analytical Chemistry](#), *Anal. Chim. Acta.*, **661(1)**: 1-16 (2010).
- [13] Atta N.F., Galal A., Hassan S.H., [Ultrasensitive Determination of Nalbuphine and Tramadol Narcotic Analgesic Drugs for Postoperative Pain Relief using Nano-Cobalt Oxide/Ionic Liquid Crystal/Carbon Nanotubes-based Electrochemical Sensor](#), *J. Electroanal. Chem.*, **839**: 48-58 (2019).
- [14] Fukushima T., Kosaka A., Ishimura Y., Yamamoto T., Takigawa T., Ishii N., Aida T., [Molecular Ordering of Organic Molten Salts Triggered by Single-Walled Carbon Nanotubes](#), *Science*, **300(5628)**: 2072-2074 (2003).
- [15] Zhu M., Nie G., Meng H., Xia T., Nel A., Zhao Y., [Physicochemical Properties Determine Nanomaterial Cellular Uptake, Transport, and Fate](#), *Acc. Chem. Res.*, **46(3)**: 622-631 (2013).

- [16] Lotfi S., Veisi H., Pd Nanoparticles Decorated Poly-Methyldopa@GO/Fe₃O₄ Nanocomposite Modified Glassy Carbon Electrode as a New Electrochemical Sensor for Simultaneous Determination of Acetaminophen and Phenylephrine, *Mater. Sci. Eng. C*, **105**: 110112 (2019).
- [17] Polo-Luque M.L., Simonet B.M., Valcárcel M., Functionalization and Dispersion of Carbon Nanotubes in Ionic Liquids, *TrAC Trends Anal. Chem.*, **47**: 99-110 (2013).
- [18] Zhao Y., Song X., Song Q., Yin Z., A Facile Route to the Synthesis Copper Oxide/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites and Electrochemical Detection of Catechol Organic Pollutant, *CrystEngComm*, **14**: 6710-6719 (2012).
- [19] Fan Y.J., Wu S.F., A Graphene-Supported Copper-based Catalyst for the Hydrogenation of Carbon Dioxide to form Methanol, *J. CO₂ Utilization*, **16**: 150-156 (2016).
- [20] Kobayashi Y., Ishida S., Ihara K., Yasuda Y., Morita T., Yamada S., Synthesis of Metallic Copper Nanoparticles Coated with Polypyrrole, *Coll. Polymer Sci.*, **287**: 877-880 (2009).
- [21] Mondal C., Ghosh D., Aditya T., Sasmal A.K., Pal T., Mn₃O₄ Nanoparticles Anchored to Multiwall Carbon Nanotubes: a Distinctive Synergism for High-Performance Supercapacitors, *New J. Chem.*, **39**: 8373-8380 (2015).
- [22] Yu H., Song S.W., Lian Y.Y., Liu Z.Y., Qi G.C., Electrochemical Preparation of Copper Hexacyanoferrate Nanoparticles under the Synergic Action of EDTA and HAuCl₄, *J. Electroanal. Chem.*, **650**: 82-89 (2010).
- [23] Gholivand M.B., Khodadadian M., Omid M., Amperometric Sensor based on a Graphene/Copper Hexacyanoferrate Nano-Composite for Highly Sensitive Electrocatalytic Determination of Captopril, *Mater. Sci. Eng. C*, **33(2)**: 774-781 (2013).
- [24] Katz E., Willner I., Probing Biomolecular Interactions at Conductive and Semiconductive Surfaces by Impedance Spectroscopy: Routes to Impedimetric Immunosensors, DNA-Sensors, and Enzyme Biosensors, *Electroanal.*, **15(11)**: 913-947 (2003).
- [25] Sanghavi B.J., Srivastava A.K., Simultaneous Voltammetric Determination of Acetaminophen, Aspirin and Caffeine using an in Situ Surfactant-Modified Multiwalled Carbon Nanotube Paste Electrode, *Electrochim. Acta*, **55(28)**: 8638-8648 (2010).
- [26] Raof J.B., Teymori N., Khalilzadeh M.A., Ojani R., Synergistic Signal Amplification based on Ionic Liquid-ZnO Nanoparticle Carbon Paste Electrode for Sensitive Voltammetric Determination of Acetaminophen in the Presence of NADH, *J. Mol. Liquids*, **219**: 15-20 (2016).
- [27] Tavana T., Khalilzadeh M.A., Karimi-Maleh H., Ensafi A.A., Beitollahi H., Zareyee D., Sensitive Voltammetric Determination of Epinephrine in the Presence of Acetaminophen at a Novel Ionic Liquid Modified Carbon Nanotubes paste Electrode. *J. Mol. Liquids*, **168**: 69-74 (2012).
- [28] Liu B., Ouyang X., Ding Y., Luo L., Xu D., Ning Y., Electrochemical Preparation of Nickel and Copper Oxides-Decorated Graphene Composite for Simultaneous Determination of Dopamine, Acetaminophen and Tryptophan, *Talanta*, **146**: 114-121 (2016).

- [29] Tefera M., Geto A., Tessema M., Admassie S., [Simultaneous Determination of Caffeine and Paracetamol by Square wave Voltammetry at Poly \(4-Amino-3-Hydroxynaphthalene Sulfonic Acid\)-Modified Glassy Carbon Electrode](#), *Food Chem.*, **210**: 156-162 (2016).
- [30] Wang S.F., Xie F., Hu R.F., [Carbon-Coated Nickel Magnetic Nanoparticles Modified Electrodes as a Sensor for Determination of Acetaminophen](#). *Sens. Actu. B: Chem.*, **123(1)**: 495-500 (2007).
- [31] Wang H., Zhang S., Li S., Qu J., [Electrochemical Sensor based on Palladium-Reduced Graphene Oxide Modified with Gold Nanoparticles for Simultaneous Determination of Acetaminophen and 4-Aminophenol](#), *Talanta*, **178**: 188-194 (2018).